

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-040841

(43)Date of publication of application : 27.02.1986

(51)Int.Cl.

G03C 11/00
G03B 32/00
// G03C 3/091

(21)Application number : 59-162085

(71)Applicant : MIYAZAKIKEN

(22)Date of filing : 31.07.1984

(72)Inventor : NAKAJIMA TADAO
KONO MIKIO
SHIMIZU MASATAKA

(54) POROUS MOULDED PRODUCT OF GLASS AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title glass with little restriction on the content of Al₂O₃ and being easily controllable in the pore size by heat-treating a base glass moulding consisting of SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, and CaO of a specified compsn., and removing the acid-soluble component.

CONSTITUTION: A raw material consisting by weight % of 45W70 SiO₂ 5W15 Al₂O₃ 8W30 B₂O₃, 5W10 Na₂O and 8W25 CaO, or 4W20 CaO+ 1.6W12.5 MgO, is calcined at ca. 1,200° C, and melted then at 1,300W1,400° C for 1W2hr and the product is molded to obtain a base glass molding. The, the molding is heat-treated for 2W72hr at a fixed temp. within a range between 680W800° C, then dipped for 2W24hr in an acid at 50W100° C to remove acid-soluble components. Thus, a porous molded product of glass consisting of 60W80 SiO₂, 7W15 Al₂O₃, 6W12 B₂O₃, 3W7 Na₂O, 3W7 CaO, and having cylindrical pores of 200W10,000nm pore size, and 0.3W1.2cm³/g pore volume, is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-40841

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月27日

C 03 C 11/00

6674-4G

C 03 B 32/00

6674-4G

// C 03 C 3/091

6674-4G

審査請求 有 発明の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 多孔質ガラス成形物及びその製造方法

⑮ 特 願 昭59-162085

⑯ 出 願 昭59(1984)7月31日

⑰ 発 明 者 中 島 忠 夫 宮崎市大字塩路501

⑱ 発 明 者 河 野 幹 雄 宮崎県児湯郡新富町3331の1

⑲ 発 明 者 清 水 正 高 宮崎市出来島町1番5号

⑳ 出 願 人 宮 崎 県

㉑ 代 理 人 弁理士 三枝 英二 外2名

明 細 書

発明の名称 多孔質ガラス成形物及びその製造方法

特許請求の範囲

- ① SiO_2 60～80重量%、 Al_2O_3 7～15重量%、 B_2O_3 6～12重量%、 Na_2O 8～7重量%及び CaO 3～7重量%からなり、孔径200nm～10000nmの円筒状の細孔を有し細孔容量が0.8～1.2 cm^3/g である多孔質ガラス成形物。
- ② SiO_2 45～70重量%、 Al_2O_3 5～15重量%、 B_2O_3 8～30重量%、 Na_2O 5～10重量%及び CaO 8～25重量%を必須成分とする基礎ガラス成形物を680℃～800℃の範囲内の一定温度で2～72時間熱処理した後、酸可溶成分を溶出除去することを特徴とする多孔質ガラス成形物の製造方法。
- ③ SiO_2 45～70重量%、 Al_2O_3 5～15重量%、 B_2O_3 8～30重量%、 Na_2O 5～10重量%

%、 CaO 4～20重量%及び MgO 1.6～12.5重量%を必須成分とする基礎ガラス成形物を680～800℃の範囲内の一定温度で2～72時間熱処理した後、酸可溶成分を溶出除去することを特徴とする多孔質ガラス成形物の製造方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、多孔質ガラス成形物及びその製造方法に関する。

従来の技術及び問題点

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいては、高い酸質成分と $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 成分とが分相を生ずるので、分相したガラスを酸溶液で処理して $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 成分を溶出させ、多孔性高い酸ガラスを得る方法が知られている(米国特許第2106744号及び第2215089号)。しかしながら、この公知の系においては、 Al_2O_3 が存在すると分相が

著しく抑制されるので、 Al_2O_3 含有量は、最大限4～5重量%以下程度に抑制されている。従つて、使用するガラス原料に大巾な制限があり、例えばシラスとして知られている南九州産の火山灰に含まれる安価な火山ガラスを使用することは出来ない。更に、上記の公知の系では、基礎ガラスの組成が単純である為、原料の組成変動の影響を受けやすく、又、得られる多孔性ガラスは化学的耐久性に劣る等の問題点も存在する。

問題点を解決するための手段

本発明は、 Al_2O_3 含有量に対する制約の少ない多孔性ガラスを得るべく種々研究を重ねた結果、 Al_2O_3 含有量が5～15%にも達するにもかかわらず、或る新たな組成の $CaO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 系ガラスが分相現象を呈することを見出し、この知見に基づいて既に特許出願をした(特願昭56-28772)。

本願第二発明で使用する基礎ガラス成形物は、 SiO_2 45～70重量%、 Al_2O_3 5～15重量%、 B_2O_3 8～80重量%、 Na_2O 5～10重量%及び CaO 8～25重量%を必須成分とする。

公知の Na_2O を含有しない基礎ガラスは、熱処理による分相性が顕著なために、酸処理により生じる細孔の精密な制御が困難であり、細孔径が大幅にばらつく。これに対して、 Na_2O を添加した上記組成の基礎ガラスは、 Na_2O が分相の速度を抑制する効果を有するので分相性が緩和され、細孔径を制御することが容易となる。

一般に、同一組成の基礎ガラスを使用する場合、多孔質ガラスの細孔の大きさは、分相のサイズに直接依存するので、熱処理条件の設定は、細孔設計上極めて重要である。本発明で使用する基礎ガラスの組成範囲内では、いずれの組成点においても、以下の事項が成立する。すなわち、熱処理温度を一定として熱処理時間を変化させた場合、下

本発明者は、更に研究を重ねた結果、 Al_2O_3 含有量の制約が少なく、かつ多孔質ガラスの細孔径を容易に制御できる多孔質ガラス成形物の製造方法を見出し、ここに本発明を完成した。

即ち、本発明は、 SiO_2 60～80重量%、 Al_2O_3 7～15重量%、 B_2O_3 6～12重量%、 Na_2O 3～7重量%及び CaO 3～7重量%からなり、孔径200nm～10000nmのはば円筒状の細孔を有し、細孔容量が0.3～1.2 cm^3/g である多孔質ガラス成形物(以下これを本願第一発明とする)並びに、 SiO_2 45～70重量%、 Al_2O_3 5～15重量%、 B_2O_3 8～80重量%、 Na_2O 5～10重量%及び CaO 8～25重量%を必須成分とする基礎ガラス成形物を680～800℃の範囲内の一定温度で2～72時間熱処理した後、酸可溶成分を溶出除去することの特徴とする多孔質ガラス成形物の製造方法(以下これを本願第二発明とする)に係わる。

記式(1)に示す如く、熱処理の経過とともに細孔径は指数関数的に増加する。一方、熱処理時間を一定として熱処理温度を変化させた場合、下記式(2)に示す如く、温度の上昇とともに細孔径は増大する。

$$\ln \bar{r} = 0.5 \ln t + a \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\ln \bar{r} = -E / 2RT + b \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし \bar{r} : 平均細孔径(Å)

t : 熱処理時間(hr)

T : 熱処理温度(°K)

R : 気体定数

E : 活性化エネルギー(kcal/mole)

a, b : 組成によつてきまる定数

従つて、上記式(1)又は(2)を利用することにより、基礎ガラスの熱処理条件を決定すればよい。

更に本発明者は、研究を重ねた結果本願第二発明による効果に加えて、作業性に優れた多孔質ガラス成形物の製造方法を見出した。即ち、本発明

は、 SiO_2 45～70重量%、 Al_2O_3 5～15重量%、 B_2O_3 8～80重量%、 Na_2O 5～10重量%、 CaO 4～20重量%及び MgO 1.6～12.5重量%を必須成分とする基礎ガラス成形物を680～800℃の範囲内の一定温度で2～72時間熱処理した後、酸可溶成分を溶出除去することを特徴とする多孔質ガラス成形物の製造方法（以下、本願第三発明とする）にも係わる。

本願第三発明は、本願第二発明の基礎ガラス成形物に代えて CaO を4～20重量%とし新たに MgO を1.6～12.5重量%添加し、他は本願第二発明と同じ組成の基礎ガラス成形物を使用する。基礎ガラスをこのような組成とすることにより、細孔径を容易に制御できるという効果を失なくとなく、基礎ガラス成形物製造時における成形作業温度付近でのガラスの粘度の温度勾配を小さくできる。このため作業時における粘度の増加を抑制でき、作業性が改善できる。

ス成形物の変形及び基礎ガラス成形物相互の溶着を防止することができる。このうちで、窒化ホウ素はガラスに対して最も不活性なため理想的な充填剤である。

次いで、上述の如くして熱処理された分相ガラスを1～2規定程度の塩酸または硝酸に50～100℃の温度で2～24時間^{程度}浸漬することにより、分相ガラス中の酸に可溶な分離相であるほう酸カルシウム相が溶出除去され、多孔構造を有するガラス成形物が製造される。

また、この酸処理に先立って分相ガラスを20℃以下の温度で1～5%のフッ酸に8～15分間浸漬することにより、ガラスの表面処理を行なっておくと、表面に存在する SiO_2 に富む耐酸抵抗層が、化学研削されて除かれ、酸処理をより迅速にしかもより均一に実施することができる。

この様にして得られた多孔質ガラス成形物では、ほう酸カルシウム相中に分配された SiO_2 が、酸

本願第二発明及び第三発明で使用する基礎ガラス成形物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば以下のような方法により製造できる。即ち、所定の組成となるように原料を調合し、良く混合した後、混合物をガラス溶融ルツボに入れ、約1200℃でか焼し、原料を分解して溶融させ、次いで温度を約1800～1400℃に上昇させ、1～2時間後に溶融を完了する。次に、溶融物を常法に従って中空管、板、球等に成形することにより基礎ガラス成形物が得られる。

本発明に於いては、上記基礎ガラス成形物を680～800℃の範囲内の一定温度で2～72時間熱処理する。この熱処理によりガラス組織に二相分離現象が生じ、透明な基礎ガラスが白濁ないし白色不透明に変化する。この熱処理工程に於いて、粒度10～200 μm 程度の炭酸カルシウム、アルミナまたは窒化ホウ素の粉末粒子を基礎ガラス成形物の周囲に充填することにより、基礎ガラ

ス成形物の加水分解によつてゲル化し、細孔内に残留することがある。この場合、これらの SiO_2 ゲルのために、多孔質ガラスの細孔容積は、基礎ガラスの組成および熱処理条件から予測されるそれよりも小さくなるので、細孔容積のより大きい多孔質ガラス成形物を得るために、 SiO_2 ゲルを取り除くことが好ましい。このために、酸可溶成分を溶出除去した多孔質ガラス成形物を更に50℃以下の温度で0.02～0.5規定の水酸化ナトリウム水溶液に1～6時間^{程度}浸漬することにより、 SiO_2 ゲルをけい酸ナトリウムとして抽出することができる。処理温度は、常温又はその近傍とすることが好ましい。水酸化ナトリウム濃度が高過ぎたり、処理温度が高過ぎる場合は、多孔質シリカ骨格そのものを損なうおそれがある。

このようにして本願第二発明及び第三発明の方法により得られる多孔質ガラス成形物は、孔径が200～10000nmの範囲に精密に制御された質

第 1 表

| 材 料 | 気孔率 | 圧縮強度(kg/cm ²) |
|------------|------|---------------------------|
| 本発明多孔質ガラス | 0.55 | 2000~8000 |
| アルミナ | 0.55 | 800 |
| ジルコニア | 0.55 | 650 |
| ガラスムライト焼結体 | 0.25 | 2000 |

通孔を多数有し細孔容量は、 $0.8 \sim 1.2 \text{ cm}^3/g$ である。本発明多孔質ガラス成形物の組成は、 SiO_2 60~80重量%、 Al_2O_3 7~15重量%、 B_2O_3 6~12重量%、 Na_2O 8~7重量%及び CaO 8~7重量%の範囲内にあり、具体的には原料組成、熱処理温度、熱処理時間等によつて決定される。熱処理温度が高く、熱処理時間が長いほど SiO_2 の含有量が低くなり、他の成分は上記した組成域の範囲内で相対的に高くなる。逆に、熱処理温度が低く、熱処理時間が短いほど SiO_2 の含有量が高くなり、他の成分の含有量は、相対的に低くなる。

本発明多孔質ガラス成形物は、細孔径が200~10000 nmの範囲で制御されたもので、耐熱性、断熱性、耐食性、耐久性等に富む無機材料であり、他の多孔質無機材料と比較して高強度を有する。本発明多孔質ガラスと他の多孔性無機材料との圧縮強度の比較を第1表に示す。

第 2 表

| 材 料 | b 値 |
|----------------------------|---------|
| 多孔質ガラス | 0.98 |
| アルミナ | 8~9 |
| ジルコニア | 7 |
| トリア | 6.6 |
| 8 CaO · 8 SiO ₂ | 2.5~8.7 |
| 半水石膏 | 8.5 |

第1表及び第2表から、本発明多孔質ガラス成形物は、他の多孔質材料と比較して機械的強度が大きくまた気孔率の増加にもかかわらず強度の低下が少ないことが明らかである。

また、本発明多孔質ガラス成形物の細孔形状は水銀圧入式ポロシメーターの測定によれば、第1図に示すような円筒状をしていることが明らかである。図に於いて、(1)が細孔である。この細孔は、必ずしも直線的な円筒形を有しないが、細孔の断

また、一般に多孔体の機械的強度は、その多孔体の気孔率に依存することが知られており、次の関係で示される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP)$$

ただし σ は材料の破壊強度、 P は気孔率、 σ_0 は $P=0$ のときの破壊強度、 b は材料の種類によつて決まる常数である。

ここで b は、材料の破壊強度の気孔率依存性を表わす常数であり、材料評価のうえからこの値が小さいことが望ましい。本発明多孔質ガラスと他の多孔性無機材料の b 値を第2表に示す。

面直径は平均してほぼ一定である。このような細孔が成形物の内部で互いに絡み合い、つながりあつて複雑な多孔構造を形成している。一方、セラミックス多孔体は、骨材粒子の結合によつてできる隙間が細孔となるものであり、細孔形状はインクつぼ(インクボトル)型である。第2図にセラミックス多孔体の細孔構造の模式図を示す。この細孔は、孔径の大きな空隙とこれらを連結する細い孔路からできており細孔の断面直径は、場所によつて異なることが知られている(最新ファインセラミックス技術、工業調査会編、186ページ、1988年10月10日発行)。

このように本発明多孔質ガラス成形物の細孔は、一定孔径の円筒状であるために、例えばフィルターメディアとして応用する場合に、細孔内部での目詰まりがほとんどおきず円滑にろ過が行なわれる。一方セラミックスフィルターでは、細孔がインクつぼ型であるために、孔路部分で目詰まりが

起き、ろ過不能状態に至りやすい。このように本発明多孔質ガラス成形物は、分画精度が優れているだけでなく、目詰まりを起こしにくい理想的なフィルターメディアとして利用することができる。

なお、本発明においては、基礎ガラスの原料の一部としてシラスの如き火山灰等に含まれる火山ガラスを使用するのが有利である。 SiO_2 及び Al_2O_3 源となる火山ガラスは、原料のガラス化速度を増大させるとともに、原料コストを大巾に低減させる。又、火山ガラスに含まれる不純物のほとんどは、ほう酸カルシウム相に分配され、酸により溶出するので、多孔質ガラスの性能に実質的に影響を与えない。

発明の効果

- (1) Al_2O_3 含有量に対する制約が大巾に緩和されたので、広範囲の原料を使用し得る。
- (2) 従つて、シラスを代表例とする火山灰に由来する安価な火山ガラスを使用する場合には、多孔

質ガラスの物性を害うことなく、大巾なコスト低減が可能である。

- (3) Al_2O_3 含有量が高いので、化学的耐久性に優れている。
- (4) 5 元系または 6 元系成分を必須成分とする基礎ガラスを使用するので、原料の組成変動の影響を受けにくい。
- (5) 多孔質ガラスの細孔の孔径を一定に制御することが容易である。
- (6) 基礎ガラスの成形作業時における粘度の増加を抑制でき、作業性が向上する。
- (7) 得られる多孔質ガラスは、他の多孔性無機物質と比較して高強度を有し、気孔率の増加による強度の低下が少ない。
- (8) 本発明多孔質ガラス成形物は、孔径がほぼ一定で円筒状の細孔を多数有するので、例えばフィルターメディア等として応用した場合に目詰まりが起きにくく有用である。

実施例

次に実施例を示して本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

基礎ガラスの主要成分が、 SiO_2 50%、 CaO 18%、 MgO 5%、 B_2O_3 17%、 Al_2O_3 9.41% 及び Na_2O 5.59% となるように、火山ガラスよりなる天然の火山灰シラス、炭酸カルシウム、ほう酸、ソーダ灰及びマグネシアを調合し、 1850°C で溶融して基礎ガラスを合成した。熔融物の温度が 1200°C に降下したところで吹きガラス法により直径 10mm 肉厚約 1mm 長さ約 500mm の中空ガラス管を成形した。この成形物の内側と外側に 200 mesh 以下のアルミナの粉末をムラ無く満たし、 725°C 、 740°C 及び 755°C に精密に保持された炉の中でそれぞれ 2.0 時間熱処理した。得られた熱処理物を 10°C の 2% フッ酸に約 10 分浸漬して表面処理した後、 80°C の 1 規定塩酸

に 4 時間浸漬し、熱処理の結果生じた分離相を酸に溶出させて取り除いた。これを更に 0.5 規定の水酸化ナトリウム溶液で処理することにより、細孔の中に残留するシリカを除き、中和、水洗、乾燥を経て目的とする多孔質ガラスよりなる中空管状成形物を得た。これらの成形物の化学組成、細孔特性及び機械的強度を第 8 表に示す。ただし、化学組成に関して原料の火山灰シラスに由来する不純物は省略した。

第 8 表

| 試料番号 | | 1 | 2 | 8 |
|------------------|--------------------------------|----------|----------|----------|
| 熱処理温度 | | 725℃ | 740℃ | 755℃ |
| 化学組成 wt % | SiO ₂ | 69 | 68 | 64 |
| | Al ₂ O ₃ | 18 | 18 | 12 |
| | B ₂ O ₃ | 9 | 10 | 11 |
| | Na ₂ O | 5 | 5 | 6 |
| | CaO | 8 | 4 | 6 |
| 細孔直径 μm | | 1200 | 2100 | 2500 |
| 比表面積 m^2/g | | 1.74 | 0.92 | 0.74 |
| 細孔容量 cm^3/g | | 0.528 | 0.484 | 0.464 |
| 気孔率 | | 0.57 | 0.55 | 0.54 |
| 圧縮破壊強度 kg/cm^2 | | 1028±100 | 1468±168 | 1482±155 |

得られた多孔質ガラス成形物（試料番号 1）の電子顕微鏡写真を第 8 図に、細孔分布のグラフを第 5 図に示す。比較として多孔性アルミナセラミックスの電子顕微鏡写真を第 4 図に細孔分布グラ

図は実施例 1 で得られた多孔質ガラス成形物（試料番号 1）の細孔分布のグラフ、第 6 図は多孔性アルミナセラミックスの細孔分布のグラフである。

尚、図に於いて、(1)は細孔、(2)はスケルトン、(3)は結合材、(4)は骨材、(5)は気孔である。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

特開昭 61- 40841(6)

フを第 6 図に示す。これらの図から本発明多孔質ガラス成形物は、多孔性アルミナセラミックスと比較して細孔径が良くまとまり、精密に制御された一定の孔径の細孔を無数に有することが明らかである。

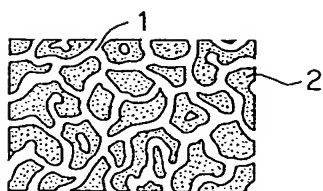
実施例 2

実施例 1 に於いて 725℃で 20 時間熱処理した基礎ガラス成形物を 10℃の 2% フッ酸に約 10 分浸漬したのち、80℃の 1 規定塩酸に 4 時間浸漬して酸可溶分を除去した。得られた多孔質ガラス成形物の細孔容量は、0.850 cm^3/g であった。

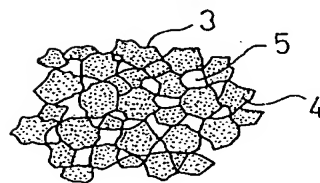
図面の簡単な説明

第 1 図は本発明多孔質ガラス成形物の細孔構造を示す模式図、第 2 図はセラミックス多孔体の細孔構造を示す模式図、第 8 図は実施例 1 で得られた多孔質ガラス成形物（試料番号 1）の電子顕微鏡写真（1800 倍）、第 4 図は多孔性アルミナセラミックスの電子顕微鏡写真（1800 倍）、第 5

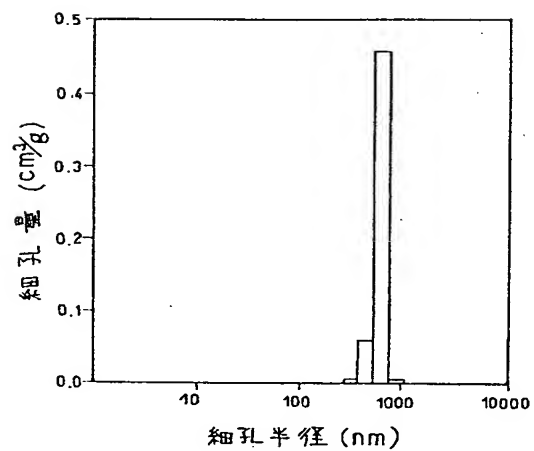
第 1 図



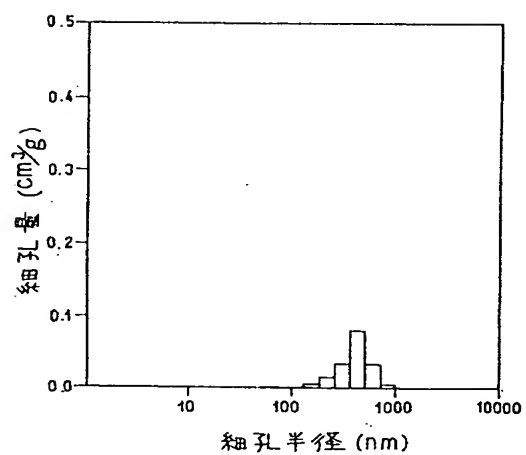
第 2 図



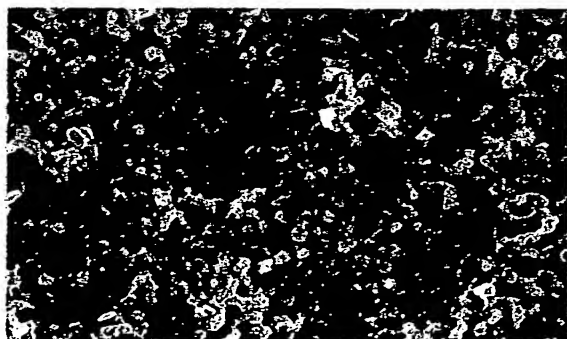
第 5 図



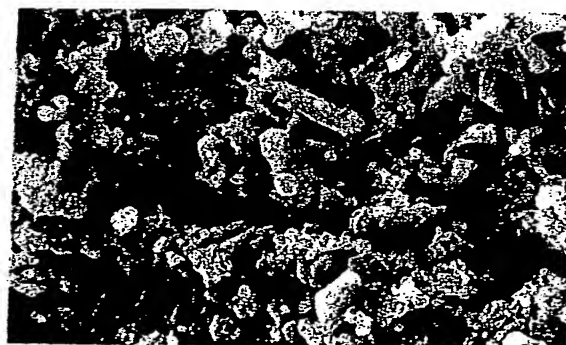
第 6 図



第 3 図



第 4 図



補正の内容

- 1 明細書第20頁第16行「成形物(試料番号1)の電子」とあるのを「成形物(試料番号1)の結晶の構造の電子」に訂正する。
- 2 明細書第20頁第17～18行「アルミナセラミツクスの電子顕微鏡写真」とあるのを「アルミナセラミツクスの結晶の構造の電子顕微鏡写真」に訂正する。

(以上)

手続補正書(方式)

昭和59年12月13日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示
昭和59年特許願第162085号
2. 発明の名称
多孔質ガラス成形物及びその製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

宮 崎 県

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 沢の鶴ビル 電話06-203-0941(代)
(6521) 弁理士 三 枝 英 二

5. 補正命令の日付
昭和59年11月27日

6. 補正により増加する発明の数
なし

7. 補正の対象
明細書中図面の簡単な説明の項

8. 補正の内容

別紙添附の通り

方式
特許